ÜBER SULFOXYARSENATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNCHEN

VORGELEGT VON

OTTO RUMPF
AUS KAISERSLAUTERN.

LEIPZIG,
METZGER & WITTIG.
1897.

DEM ANDENKEN MEINES VATERS

GEWIDMET.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger, für das Wohlwollen und das Interesse, welches er meinen Studien und besonders der vorliegenden Untersuchung jeder Zeit entgegenbrachte, sowie Herrn Dr. R. F. Weinland, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0015

Von den durch Ersatz des Sauerstoffs der Arsenate durch Schwefel entstehenden Sulfoxyarsenaten stellten Bouquet und Cloez[1] das erste dar. Sie erhielten beim Durchleiten eines raschen Stromes von Schwefelwasserstoff durch eine kalt gesättigte Lösung von primärem Kaliumarsenat neben viel Arsenpentasulfid primäres Kaliummonosulfoxyarsenat, welche Angabe Mac Cay[2] bestätigte. Die Bildung desselben Salzes beobachtete Nilson[3] bei der Einwirkung von Arsentrisulfid auf eine Lösung von Kaliumkarbonat in der Siedehitze und bei derjenigen von Arsenpentasulfid auf eine solche von Kaliumarsenat (dargestellt durch Sättigen von Arsensäure mit Kaliumkarbonat in der Siedehitze). Die im ersteren Falle neben Arsendisulfid entstehende hellgelbe Masse verwandelte sich unter Alkohol vollständig in kleine Krystalle des Salzes; im letzteren Falle wird gleichzeitig Schwefel abgeschieden.

Ein Natriumsulfoxyarsenat von der Formel $Na_6As_2S_3O_5.24H_2O$ erhielt Geuther[4] beim Erhitzen von Arsendisulfid mit Natronlauge im Rohr auf 100°.

Die Natriumsalze mehrerer Sulfoxyarsensäuren wurden von Preis[5] durch Einwirkung von arseniger Säure (1 Mol.) auf Natriummonosulfid (2 Mol.) in wässeriger Lösung dargestellt. Aus dem beim Erkalten des Filtrates entstehenden Krystallbrei isolierte er durch wiederholtes Umkrystallisieren folgende Salze:

[1] *Ann. Chim. Phys.* (1845) **13**, 44.
[2] *Amer. Chem. Journ.* **10**, 463.
[3] *Journ. pr. Chem.* [2] **14**, 24.
[4] *Ann. Chem.* **240**, 223.
[5] *Ann. Chem.* **257**, 178.

Tertiäres monosulfoxyarsensaures Natrium $Na_3AsO_3S.12H_2O$,
Sekundäres monosulfoxyarsensaures Natrium $Na_2HAsO_3S.8H_2O$,
Tertiäres disulfoxyarsensaures Natrium $Na_3AsO_2S_2.10H_2O$ und
Natriumpentasulftetraarsenat $Na_{12}As_4S_5O_{11}.48H_2O$;

aufserdem findet sich tertiäres Natriumarsenat unter den Reaktionsprodukten. Bei der Einwirkung von 1 Molekül arseniger Säure auf 1 Molekül Natriumsulfhydrat entstehen dagegen unter Abscheidung von Arsendisulfid sekundäres Natriummonosulfoxyarsenat und sekundäres Natriumarsenat, sowie ein schon von Nilson beschriebenes, rotes, hexagonal-krystallisierendes Salz, welchem Preis die Formel $Na_8As_{10}S_{24}O_7.30H_2O$ verleiht. Preis fand ferner, dafs sich das Natriumdisulfoxyarsenat auch beim Kochen von Natriumsulfarsenat mit Natronlauge bildet. — Durch Auflösen von Arsenpentasulfid in Ammoniak, Ansäuern der Lösung mit einer Mineralsäure (zur Zersetzung gleichzeitig gebildeten Sulfarsenates) und Filtrieren, erhielt Mac Cay[1] eine Flüssigkeit, welche die Reaktionen der Monosulfoxyarsensäure zeigte. Die Bildung dieser Säure bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schwach salzsaure Arsensäurelösungen hatte er bereits früher[2] nachgewiesen und die Entstehung von arseniger Säure bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäurelösungen ihrer Zersetzung mit Säuren nach:

$$2H_3AsO_3S = As_2O_3 + 3H_2O + 2S$$

zugeschrieben, welche Annahme durch neuere Untersuchungen von Brauner[3] gestützt wird.

Einige Selenoxyarsenate wurden von Clever und Muthmann,[4] sowie von Szarvasy[5] durch Auflösen von Arsenpentaselenid in Kalium-, bezw. Natriumhydroxydlösung dargestellt. —

Alle diese Bildungsweisen sind mit Ausnahme derjenigen von primärem Kaliummonosulfoxyarsenat nach Bouquet und Cloez und der von Natriumdisulfoxyarsenat aus Natriumsulfarsenat nach Preis auf mehr oder weniger undurchsichtige Reaktionen gegründet, auch sind die Salze auf diesen Wegen nicht leicht zugänglich; es wurde daher versucht, einfachere Reaktionen zur Gewinnung der Sulfoxyarsenate aufzufinden.

---

[1] *Chem. Ztg.* **15**, 476.
[2] *Amer. Chem. Journ.* **10**, 459.
[3] *Chem. Soc. Journ.* (1895) **67**, 527.
[4] *Diese Zeitschr.* (1895) **10**, 117.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1895) **28**, 2654.

Methoden der Analyse.

Das Arsen wurde fast durchgängig nach Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure und deren Vertreibung nach dem Neher'schen[1] Verfahren als Arsenpentasulfid bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde die Substanz entweder ebenfalls mit rauchender Salpetersäure oxydiert, oder häufiger mit Brom in alkalischer Lösung. In diesem Falle verläuft die Oxydation am glattesten in ziemlich konzentrierter, stark alkalischer Lösung und in der Kälte (event. unter Eiskühlung). Dabei werden Salze mit wenig Schwefel leichter oxydiert, schwefelreichere etwas schwieriger. Die durch überschüssiges Brom gelbgefärbte Lösung wurde dann mit starker Salzsäure übersättigt und auf dem Wasserbad bis fast zur Trockene verdampft; um Verspritzen zu vermeiden, hielt man im Anfange des Verdampfens das Becherglas mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckt. Der Verdampfungsrückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Baryumchlorid in der gewöhnlichen Weise gefällt und das Baryumsulfat auf dem Goochtiegel abgesaugt.

Die Alkalien wurden meist als Sulfate, seltener als Chloride gewogen.

Das Wasser wurde durch Trocknen der Substanz im Luftbade bis zur Gewichtskonstanz aus dem Verlust bestimmt.

I. Monosulfoxyarsenate.

A. Tertiäre Salze.

Es gelang das tertiäre Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz durch direkte Anlagerung von Schwefel an die tertiären Arsenite darzustellen und es sei hier gleich hinzugefügt, dafs sich Selen ebenso leicht an Orthoarsenite addiert unter Bildung von Monoselenoxyarsenaten und dafs auch bei den Versuchen mit Tellur Anzeichen für die Bildung von Monotelluroxyarsenat auf diesem Wege gefunden wurden, dafs es aber nicht möglich war, ein solches Salz zu isolieren.

Tertiäres Natriummonosulfoxyarsenat,
$Na_3AsO_3S.12H_2O$.

Dieses Salz wurde, wie oben angegeben, zuerst von Preis in Form farbloser, säulenförmiger Kryställchen erhalten, deren un-

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* (1893) 32, 45.

günstige Beschaffenheit eine krystallographische Untersuchung nicht ermöglichte. Auf die angedeutete Weise gewinnt man es leicht in schönen meſsbaren Krystallen. Zur Darstellung kocht man eine mäſsig konzentrierte Natriumorthoarsenitlösung (aus arseniger Säure und kohlensäurefreier, titrierter Natronlauge bereitet) mit der berechneten Menge präzipitierten, mit Wasser angeriebenen Schwefels solange, bis kein Schwefel mehr in Lösung geht. Die Flüssigkeit bleibt dabei farblos, höchstens wird sie schwach gelblich. Nach dem Abfiltrieren von der geringen Menge ungelösten Schwefels schieſst das Salz beim Erkalten in groſsen, bis 5 cm langen, meist radial gruppierten, vierseitigen Säulen mit schrägen Endflächen an. Bei rascher Krystallisation schlieſsen die Krystalle bisweilen Mutterlauge ein und erscheinen dadurch schwach milchig trübe. Fast immer zeigen sie infolge rascheren Wachstums an den Kanten von den Endflächen gegen die Mitte zugehende trichterförmige Vertiefungen. Vollkommen ausgebildete, wasserhelle Krystalle erhält man bei langsamer Verdunstung der Lösung bei gleichmäſsiger Temperatur. Herr Prof. Dr. Groth hatte die Güte, die Krystalle messen zu lassen; er berichtet über die von Herrn Dr. C. Viola erhaltenen Resultate:

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.9199 : 1 : 0.6602.$$

Kombinationen des Prisma $\{110\}\infty P$ mit $\{010\}\infty \breve{P}\infty$ und einzelnen schmalen Flächen von $\{210\}\infty \breve{P}_2$; am Ende $\{111\}P$ und $\{101\}\breve{P}\infty$, ersteres meist in bisphenoidischer Entwickelung.

	Beobachtet:	Berechnet:
$\{110\} : \{1\bar{1}0\}$	= *85° 13′	—
$\{111\} : \{1\bar{1}1\}$	= *88° 34′	—
$\{101\} : \{\bar{1}01\}$	= 71° 47′	71° 20′

Spaltbarkeit nach $\{010\}$ unvollkommen. Ebene der optischen Axen $\{010\}$.

Das Salz zeigte die von Preis angegebene Zusammensetzung.

Analysen:

I. 1) 0.1357 g Substanz lieferten 0.0702 g $BaSO_4 = 7.10$ % S.
2) 0.7042 g Substanz verloren bei 105° 0.3601 g = 48.86 % H_2O.
3) 0.9967 g Substanz lieferten 0.3507 g $As_2S_5 = 17.03$ % As.
4) Die gleiche Substanz lieferte 0.3936 g $NaCl = 15.52$ % Na.

II. 0.5518 g Substanz ergaben 0.2968 g $BaSO_4 = 7.38$ % S.

	Berechnet für $Na_3AsO_3S.12H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Na	15.70	15.52	— %
As	17.05	17.03	— %
S	7.28	7.10	7.38 %
O	10.90	11.49 % (aus der Differenz)	
H_2O	49.07	48.86	— %
	100.00 %		

Das Natriummonosulfoxyarsenat war zunächst durch Anlagerung von in Natriumsulfhydrat gelöstem Schwefel an das tertiäre Arsenit dargestellt worden. Es wurden dabei der Gleichung

$$3Na_3AsO_3 + Na_2S_4 = 3Na_3AsO_3S + Na_2S$$

entsprechende Mengen angewandt und die Polysulfidlösung mit der Natriumarsenitlösung gekocht. Das Filtrat — es hatte sich etwas Arsen abgeschieden — lieferte beim Erkalten ein Gewirr von langen, glänzenden, spitzigen Nadeln, unter denen sich einzelne weifse, warzige Aggregate befanden. Das durch Umkrystallisieren gereinigte prismatische Salz erwies sich als Natriummonosulfoxyarsenat: es bildete farblose, dünne, spitze, seidenglänzende Nadeln, welche nach unten in mehr derbe, prismatische Krystalle übergingen. Die warzigen Aggregate, welche auch beim Umkrystallisieren des prismatischen Salzes am Rande der Schale und teilweise zwischen den Nadeln auftraten, stellten ein Gemisch von Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat dar, in welche Salze dieses, durch Versetzen der erwärmten wässerigen Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung, getrennt werden konnte; auch zeigen die aus einer Lösung der beiden Salze sich ausscheidenden prismatischen Kryställchen jene warzige Anordnung.

Analysen des nadeligen Monosulfoxyarsenats:

I. 0.1142 g Substanz lieferten 0.0596 g $BaSO_4$ = 7.16 % S.
II. 0.2330 g „ „ 0.1266 g $BaSO_4$ = 7.46 % S.

	Berechnet für $Na_3AsO_3S.12H_2O$:	Gefunden: I.	II.
S	7.28	7.16	7.46 %

Werden der Gleichung

$$Na_3AsO_3 + Na_2S_2 = Na_3AsO_3S + Na_2S$$

entsprechende Mengen genommen, so entsteht vorwiegend Disulfoxyarsenat neben wenig Monosulfoxyarsenat und Natriumsulfarsenat,

Die Gegenwart von viel Natriummonosulfid hat somit die Bildung schwefelreicherer Sulfoxyarsenate zur Folge. Diese Salzgemische zeigen häufig eine dem Geuther'schen Natriumtrisulfoxydiarsenat und dem Preis'schen Natriumpentasulfoxytetraarsenat ähnliche Zusammensetzung, doch liefsen sie sich stets auf die beschriebene Weise — wiederholte fraktionierte Fällung mit Alkohol — trennen.

Die Bildungsweise von Natriummonosulfoxyarsenat aus Natriumarsenit und Schwefel, sowie der allmähliche Zerfall der freien Monosulfoxyarsensäure in arsenige Säure und Schwefel hat grofse Ähnlichkeit mit der Bildung des Natriumthiosulfates aus Natriumsulfit und Schwefel und dem Zerfall der Thioschwefelsäure in schweflige Säure und Schwefel. Eine Analogie beider Bildungsweisen wäre aber nur in dem Falle einer dem Natriumsulfit

$$S\begin{matrix}=O\\=O\\-ONa\\-Na\end{matrix}$$ analogen Konstitution des Natriumarsenits $$As\begin{matrix}=O\\-ONa\\-ONa\\-Na\end{matrix}$$

anzunehmen, für welche letztere aber bis jetzt keinerlei Wahrscheinlichkeit besteht. Thatsächlich blieb auch ein unter letzterer Annahme angestellter Versuch einer Monosulfoxyarsenatdarstellung aus Natriumarsenit und Natriummonosulfid unter Einwirkung von Jod entsprechend der Spring'schen Thiosulfatsynthese nach der Gleichung

$$As\begin{matrix}=O\\-ONa\\-ONa\\-Na\\+NaSNa\end{matrix} + 2J = As\begin{matrix}=O\\-ONa\\-ONa\\-SNa\end{matrix} + 2NaJ$$

erfolglos. Da sonach die Zusammensetzung

$$As\begin{matrix}=O\\-ONa\\-ONa\\-SNa\end{matrix}$$

wenig Wahrscheinlichkeit besitzt, so mufs man wohl annehmen, dafs im Molekül der Monosulfoxyarsensäure drei Hydroxylgruppen neben einem durch doppelte Bindung mit dem Arsen verbundenen Schwefelatom vorhanden sind. Eine indirekte Stütze findet diese Annahme darin, dafs es trotz verschiedenartiger Versuchsbedingungen nicht gelang, einen dem Natriumtetrathionat ähnlichen Körper aus Natriummonosulfoxyarsenat mit Jod darzustellen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}(NaO)_2OAsSNa\\(NaO)_2OAsSNa\end{matrix} + 2J = \begin{matrix}(NaO)_2OAs-S\\|\\(NaO)_2OAs-S\end{matrix} + 2NaJ;$$

es wurden vielmehr immer neben viel freiem Schwefel tertiäres und sekundäres Natriumarsenat erhalten.

Die Angaben von Preis über das Verhalten des Salzes konnten durchweg bestätigt werden, nur ist die beim Kochen der Lösung mit Säuren entstehende Trübung (Schwefel) bei Anwendung von reinem Salz rein weifs und nicht lichtgelb, wie Preis angiebt; ist sie gelblich, so enthält das Salz meist Disulfoxyarsenat. Aufserdem wurden darüber noch folgende Beobachtungen gemacht. An der Luft verwittert es allmählich. Eine wässerige Lösung des Salzes kann ohne Zersetzung beliebig lange gekocht werden. Erhitzt man sie jedoch im geschlossenen Rohr auf 150°, so lagert sich das Sulfoxyarsenat in die stabileren Endglieder Natriumarsenat und Natriumsulfarsenat um:

$$4Na_3AsO_3S = 3Na_3AsO_4 + Na_3AsS_4.$$

Gegen Natriumhydroxyd ist das Natriummonosulfoxyarsenat äufserst beständig. Es gelingt nicht durch blofses Kochen mit starker Natronlauge den Schwefel der Verbindung gegen Sauerstoff auszutauschen. Die Flüssigkeit färbt sich zwar in der Hitze schwach gelb, doch krystallisiert beim Erkalten die ganze Menge des Salzes unverändert wieder aus, und die Mutterlauge giebt nur eine äufserst schwache Violettfärbung mit Nitroprussidnatrium. Wird die Monosulfoxyarsenatlösung mit einem grofsen Überschufs von Natriumhydroxyd zuerst auf dem Wasserbade, dann auf freier Flamme unter fortwährendem Umrühren bis fast zur Trockene eingedampft, so läfst sich der im Exsiccator erstarrten Masse mit Alkohol Natriumsulfid entziehen (die alkoholische Lösung färbt sich mit Nitroprussidnatrium violett) und der Rückstand liefert bei der Umkrystallisation wenig tertiäres Natriumarsenat neben sehr viel unverändertem Monosulfoxyarsenat. Ebenso beständig ist das Salz gegen Natriumsulfhydrat und Natriummonosulfid, durch welche es auch in der Kochhitze nicht im mindesten verändert wird. Natriumdisulfid wirkt dagegen beim Kochen energisch ein unter Bildung von Natriumdisulfoxyarsenat und Natriumsulfarsenat (siehe unter Natriumdisulfoxyarsenat). Schwefel löst sich in der Siedehitze in einer konz. Monosulfoxyarsenatlösung in geringer Menge auf, scheidet sich aber beim Erkalten vollständig wieder ab. Nitroprussidnatrium ruft weder in konzentrierten noch in verdünnten Lösungen des Salzes Violettfärbung hervor. — Die Einwirkung schwacher Säuren siehe unter „primäre Monosulfoxyarsenate“.

Tertiäres Natriummonoselenoxyarsenat, $Na_3AsO_3Se.12H_2O$.

Dieses Salz wurde (wie oben angegeben) von Szarvasy neben Natriumselenarsenat bei der Auflösung von Arsenpentaselenid in Natronlauge erhalten. Er teilt mit, dafs die grofse Unbeständigkeit des prismatischen, bezw. nadelförmigen Salzes seine krystallographische Untersuchung unmöglich gemacht habe. Auf eine dem Schwefelsalz entsprechende Weise läfst es sich leicht in grofsen, mefsbaren Krystallen darstellen.

Wird amorphes Selen in berechneter Menge mit einer mäfsig konzentrierten, kalten Lösung von tertiärem Natriumarsenit angerieben und das Gemisch allmählich erwärmt und schliefslich zum Kochen erhitzt, so löst sich fast alles zu einer farblosen oder nur schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, aus der nach dem Filtrieren grofse farblose Krystalle des Salzes von genau demselben Aussehen, wie es das Schwefelsalz zeigt, anschiefsen. Vollkommen ausgebildete, wasserhelle Krystalle können auch hier auf die beim Schwefelsalz beschriebene Weise erhalten werden. Über die Krystallform des Salzes teilt Herr Prof. Dr. Groth folgendes gütigst mit: Nach der Untersuchung des Herrn Dr. C. Viola, welche ausführlicher in der „Zeitschrift für Krystallographie“ erscheinen wird, ist das Salz vollkommen isomorph mit der entsprechenden Schwefelverbindung.

$$a : b : c = 0.9284 : 1 : 0.6409$$

zeigt die gleiche Kombination, wie oben S. 10 angegeben; ebenso ist die Spaltbarkeit und die Ebene der optischen Axen dieselbe.

	Beobachtet:	Berechnet:
$\{110\} : \{1\bar{1}0\}$	$= *85^0\,45'$	—
$\{111\} : \{1\bar{1}1\}$	$= *86^0\,34.5'$	—
$\{101\} : \{\bar{1}01\}$	$= 71^0\,22'$	$69^0\,14'$

Das Salz zeigte die von Szarvasy angegebene Zusammensetzung:

Analytische Resultate:

1) 0.7339 g Substanz gelöst und mit HCl versetzt lieferten 0.1206 g Se = 16.43 % Se.

2) Dieselbe Substanz lieferte im Filtrate vom Se 0.1834 g As_2S_3 = 15.23 % As.

Berechnet für $Na_3AsO_3Se.12H_2O$:		Gefunden:
As	15.41	15.23 %
Se	16.22	16.43 %

Die von Szarvasy betonte, vermutlich auf geringe Verunreinigungen zurückzuführende grofse Zersetzlichkeit an der Luft und in wässeriger Lösung konnte nicht beobachtet werden. Von der Mutterlauge sorgfältig gereinigt, halten sich die Krystalle an der Luft einige Zeit unverändert und bedecken sich dann allmählich mit einer roten Schicht von Selen; den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, werden sie verhältnismäfsig rasch unter Selenabscheidung vollständig zersetzt. Unter flüssigem Paraffin halten sie sich lange klar. In wässeriger Lösung zerfällt das Salz bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen langsam, beim Erhitzen rascher, doch nicht vollständig in Selen und arsenige Säure. Augenblicklich und vollkommen erfolgt diese Spaltung bei Zusatz von Salzsäure zur schwach erwärmten wässerigen Lösung.

Erhitzt man mit schwefliger Säure gefälltes Tellur mit einer konzentrierten Natriumorthoarsenitlösung im Wasserbade, so löst sich nur ein kleiner Teil der berechneten Menge davon mit gelblicher Farbe auf. Aus dem Filtrat krystallisiert im Vakuum über Schwefelsäure zuerst reines Natriumarsenit[1] und aus dem bei weiterem Verdampfen der gelben Mutterlauge (aus welcher bei Zusatz von Wasser sogleich schwarzes Tellur sich ausscheidet) entstehenden Krystallbrei gelang es nicht, ein einheitliches Salz zu isolieren. Kocht man dagegen das Tellur in einer sehr konzentrierten Natriumarsenitlösung,

[1] In der Litteratur (*Gmelin-Kraut* [II] **2**, 642) findet sich nur eine Angabe Pasteur's über krystallisiertes Natriumarsenit. Die anderen Autoren beschreiben lediglich pulverförmige oder syrupartige Salze. Als zu einer konz. mit etwas Natriumhydroxyd versetzten Natriumorthoarsenitlösung einige obiger Kryställchen gebracht wurden, schied sich nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator ein gut krystallisiertes Salz aus. Auffallenderweise zeigten die farblosen, dicke Platten bildenden und einheitlich aussehenden, sehr hygroskopischen Krystalle eine zwischen einem tertiären und sekundären Arsenit liegende Zusammensetzung; gefunden bei zwei Proben verschiedener Darstellung:

As	24.38	24.16 %
Na	20.09	19.80 %

daher

I. As : Na = 1.00 : 2.69 %
II. As : Na = 1.00 : 2.67 %

Eine nähere Untersuchung des Gegenstandes lag aufserhalb des Rahmens der Arbeit.

so löst sich mehr davon, aber die Flüssigkeit wird dabei dunkelrot, ein Beweis, dafs das Tellur auch von dem infolge hydrolytischer Spaltung des Orthoarsenites vorhandenen Natriumhydroxyd, worin es sich bekanntlich beim Erhitzen mit roter Farbe zu Tellurit und Tellurid löst, aufgenommen wurde. Das Filtrat erstarrte im Vakuumexsiccator zu einer dickflüssigen, krystallinischen Masse, aus welcher sich durch Aufstreichen auf Thon ein gelbliches, kleinprismatisches Salz gewinnen liefs. Dieses wurde von Wasser sogleich unter Abscheidung von Tellur zersetzt und konnte daher leider nicht umkrystallisiert werden. Seine Analyse ergab, dafs es keine einfache Zusammensetzung besafs, es war vermutlich ein Gemenge.

Tertiäres Kaliummonosulfoxyarsenat, $K_3AsO_3S.2H_2O$.

Wird Kaliumorthoarsenitlösung auf die beim Natriumsalz beschriebene Weise mit der berechneten Menge präzipitierten Schwefels gekocht und das Filtrat stark eingedampft, so erstarrt die Flüssigkeit nach mehrtägigem (oft auch erst nach mehrwöchentlichem) Stehen im Vakuum über Schwefelsäure zu einer äufserst hygroskopischen, krystallinischen Masse von tertiärem Kaliummonosulfoxyarsenat, das aber mit Kaliumarsenat und Kaliumsulfarsenat verunreinigt ist und davon durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht vollständig befreit werden kann. Zur Darstellung des reinen Salzes löst man das primäre Kaliummonosulfoxyarsenat, dessen Bereitung in reinem Zustande aus obigem Rohprodukt auf weiter unten zu schildernde Art leicht gelingt, in einer die berechnete um die Hälfte übersteigenden Menge konzentrierter, kohlensäurefreier Kalilauge. Dabei wird eine geringe Menge Schwefel abgeschieden. Aus dieser Lösung scheiden sich über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd nach mehreren Wochen farblose, prismatische, bei einem Durchmesser von 3—4 mm bis 2 cm lange, sehr hygroskopische Krystalle von tertiärem Kaliummonosulfoxyarsenat aus. Einmal wurden aus einer Mutterlauge nach längerem Stehen über Schwefelsäure und Ätzkali vollkommen ausgebildete, sechsseitig-prismatische, pyramidenförmig begrenzte Krystalle von etwa 1 cm Länge und 5 mm Durchmesser erhalten, deren hygroskopische Beschaffenheit keine krystallographische Untersuchung gestattete. Das Verhalten des Salzes gegen Reagentien ist dasselbe, wie dasjenige des Natriumsalzes.

Analyse:

I. 0.5864 g Substanz lieferten 0.4387 g $BaSO_4 = 10.27\ \%$ S.
II. 1) 0.3311 g Substanz lieferten 0.1633 g $As_2S_5 = 23.87\ \%$ As.
2) Die gleiche Substanz ergab 0.2812 g $K_2SO_4 = 38.05\ \%$ K.
III. 0.5588 g Substanz ergaben bei 150° 0.0672 g Verlust = 12.02 % H_2O.

Berechnet für $K_3AsO_3S.2H_2O$:		Gefunden:
S	10.38	10.27 %
As	24.35	23.87 %
K	38.00	38.05 %
H_2O	11.69	12.02 %
O	15.50	15.79 % (aus der Differenz).
	100.00 %	

Tertiäres Ammoniummonosulfoxyarsenat, $(NH_4)_3AsO_3S.3H_2O$.

Mac Cay hatte, wie oben angegeben, beim Auflösen von Arsenpentasulfid in Ammoniak eine Lösung erhalten, welche die Reaktionen der Monosulfoxyarsensäure zeigte.

Es gelingt Schwefel ebenso wie an Kalium- und Natriumarsenit, so auch an Ammoniumarsenit direkt anzulagern; allerdings verläuft die Reaktion nicht so glatt wie bei jenen. Man löst feingepulverte arsenige Säure in der für Ammoniumorthoarsenit berechneten Menge starker Ammoniakflüssigkeit in einer Druckflasche im siedenden Wasserbade auf. Nach dem Erkalten, wobei ein Teil des Ammoniumarsenites in derben, radial gruppierten Nadeln auskrystallisiert, fügt man die erforderliche Menge präzipitierten Schwefels hinzu, verteilt diesen durch kräftiges Schütteln und bringt ihn durch erneutes Erhitzen der Flüssigkeit in der Druckflasche im Wasserbade in Lösung. Die Lösung erscheint durch eine feinverteilte Substanz schwach rotgefärbt und setzt beim Erkalten Krusten glänzender Blättchen von tertiärem Ammoniumarsenat ab. Die abgegossene Flüssigkeit enthält Ammoniumarsenat, Ammoniummonosulfoxyarsenat und Ammoniumsulfarsenat; offenbar geht das zunächst gebildete Ammoniummonosulfoxyarsenat bei dem hohen in der Flasche herrschenden Druck teilweise in die beständigeren Endglieder, Arsenat und Sulfarsenat über. Durch fraktionierte Fällung mit alkoholischem Ammoniak kann das Monosulfoxyarsenat, wenn auch nur schwer vollständig, von den es begleitenden Salzen

getrennt werden. Eine geringe Menge reinen Salzes wurde einmal dadurch erhalten, daſs die Flüssigkeit, nachdem Alkohol keine Fällung mehr hervorrief, unter starker Abkühlung mit Ammoniakgas gesättigt wurde. Es schied sich dann in Form kleiner, flimmernder Blättchen aus, die auf Thon ein weiſses krystallinisches Pulver von schwachem Seidenglanz darstellten. Ein Versuch, den Schwefel in Ammoniumsulfid gelöst bei niederer Temperatur an das Arsenit anzulagern und dadurch die Zersetzung des Sulfoxyarsenates zu vermindern, führte nicht zum Ziel, da beim Zusammenbringen der Ammoniumpolysulfidlösung mit derjenigen des Ammoniumarsenites der Schwefel ausgeschieden wurde. Das Salz löst sich leicht in Wasser; die Lösung bleibt beim Kochen anfangs klar, trübt sich aber allmählich unter Schwefelabscheidung infolge der Zersetzung von durch Ammoniakverlust gebildetem primärem Salz (siehe hierüber unter „sekundäre und primäre Salze"). Beim Liegen an der Luft verliert er einen Teil seines Ammoniaks und geht ziemlich rasch in ein glanzloses, körnig-krystallinisches Pulver von saurer Reaktion über; dieses löst sich unter Zersetzung in Wasser. Da das tertiäre Ammoniumarsenat beim Liegen an der Luft sich in primäres verwandelt und da auch das primäre Kaliummonosulfoxyarsenat sich nur unter teilweiser Zersetzung in Wasser löst, ist es sehr wahrscheinlich, daſs das fragliche Pulver primäres Ammoniummonosulfoxyarsenat darstellt. Wegen Mangels an Material konnte leider keine Analyse gemacht werden.

Das tertiäre Ammoniummonosulfoxyarsenat enthält wie das tertiäre Ammoniumarsenat 3 Moleküle Krystallwasser.

Analyse:

1) 0.1967 g Substanz lieferten 0.1725 g $BaSO_4 = 12.04\ \%$ S.

2) 0.2990 g Substanz, mit Kalilauge destilliert, verbrauchten zur Neutralisation des Destillates 32.6 ccm $^1/_{10}$-norm. $H_2SO_4 = 19.66\ \%$ NH_4.

3) Die gleiche Substanz lieferte 0.1189 g $As_2S_5 = 29.23\ \%$ As.

	Berechnet für $(NH_4)_3AsO_3S.3H_2O$:	Gefunden:
S	12.17	12.04 %
As	28.52	29.23 %
NH_4	20.57	19.66 %
H_2O	20.52	— %
O	18.22	— %
	100.00 %	

Baryumsalze, bezw. Baryum-Natriumsalze der Monosulfoxyarsensäure.

Preis teilt in der angeführten Abhandlung mit, dafs durch Versetzen einer Monosulfoxyarsenatlösung mit Baryumchlorid ein amorpher, rasch krystallinisch werdender Niederschlag entstehe. Bei dem Versuch, das Baryummonoselenarsenat auf diese Weise darzustellen, zeigte es sich, dafs der Niederschlag eine namhafte Menge Natrium enthielt. In Verfolgung dieser Erscheinung wurde gefunden, dafs es bei der Monosulfoxyarsensäure von der Menge des zur Lösung des Natriummonosulfoxyarsenates zugesetzten Baryumchlorids abhängig ist, ob man das ausschliefslich Baryum enthaltende Sulfoxyarsenat oder das Salz $BaNaAsO_3S$ erhält, dafs aber bei der Monoselenoxyarsensäure immer das Baryumnatriumsalz entsteht, gleichviel ob das Natriummonoselenoxyarsenat oder Baryumchlorid im Überschufs ist.

a) Tertiäres Baryummonosulfoxyarsenat, $Ba_3(AsO_3S)_2.6H_2O$.

Man versetzt eine mäfsig verdünnte, erwärmte Lösung von tertiärem Natriummonosulfoxyarsenat mit überschüssigem Baryumchlorid und läfst den entstehenden amorphen Niederschlag etwa 12 Stunden mit der Füllungsflüssigkeit in Berührung; dabei wird er schön krystallinisch.

Das lufttrockene Salz besitzt 6 Moleküle Krystallwasser.

Analyse:

I. 1) 0.1875 g Substanz lieferten 0.0705 g As_2S_5 = 18.20 % As.

2) 0.2156 g Substanz lieferten nach Zusatz von H_2SO_4 0.1802 g $BaSO_4$ = 49.14 % Ba.

3) 0.1092 g Substanz ergaben bei 105° 0.0164 g Verlust = 13.55 % H_2O.

II. 0.1875 g Substanz ergaben 0.1574 g $BaSO_4$ = 49.30 % Ba.

Berechnet für $Ba_3(AsO_3S)_2.6H_2O$:		Gefunden: I.	II.
As	18.09	18.20	— %
Ba	49.45	49.14	49.3 %
H_2O	13.03	13.55	— %

b) Baryumnatriummonosulfoxyarsenat, $BaNaAsO_3S.9H_2O$.

Man versetzt eine heifse, sehr verdünnte Lösung von natriumkarbonatfreiem Natriummonosulfoxyarsenat in ausgekochtem Wasser

solange mit einer verdünnten Baryumchloridlösung, als der momentan entstehende Niederschlag eben noch verschwindet und läfst langsam erkalten; im Verlauf von 24 Stunden scheiden sich kleine farblose Kryställchen aus, die unter dem Mikroskop teils würfelähnlich, teils in Form hohler, vierseitiger Pyramiden mit treppenförmigen Wänden (ähnlich dem Natriumchlorid) erscheinen. Das Salz entspricht nach Bildung, Zusammensetzung und Form genau dem von A. Joly[1] gefundenen Baryumnatriumarsenat.

Analyse:

1) 0.1782 g Substanz ergaben 0.0869 g $BaSO_4$ = 6.69 % S.
2) 0.2495 g „ „ 0.1204 g $BaSO_4$ = 28.38 % Ba.
3) Aus derselben Substanz, mit SO_2 reduziert, wurden erhalten 0.0662 g As_2S_3 = 16.19 % As.
4) 0.2006 g Substanz ergaben 0.0291 g Na_2SO_4 = 4.70 % Na.
5) 0.2287 g „ „ 0.0771 g Verlust = 33.71 % H_2O.

Berechnet für $BaNaAsO_3S.9H_2O$:		Gefunden:
S	6.71	6.69 %
Ba	28.72	28.38 %
As	15.72	16.19 %
Na	4.82	4.70 %
H_2O	33.96	33.71 %
O	10.07	10.33 % (aus d. Differenz).
	100.00 %	

Es folgt aus diesen Zahlen das Verhältnis

$$S : Ba : As : Na : H_2O = 1.02 : 1.01 : 1.06 : 1.00 : 9.17.$$

c) Baryumnatriummonoselenoxyarsenat, $BaNaAsO_3Se.9H_2O$.

Arbeitet man wie beim Baryumnatriummonosulfoxyarsenat angegeben, so erhält man ein mit diesem in Form und Zusammensetzung übereinstimmendes Selenoxyarsenat. Bei Anwendung eines Überschusses fällt jedoch nicht, wie man erwarten sollte, tertiäres Baryummonoselenoxyarsenat aus, sondern gleichfalls Baryumnatriummonoselenoxyarsenat mit demselben Gehalt an Krystallwasser aber in anderer Form. Es bildet vierseitige, prismatische Krystalle mit steiler pyramidaler Begrenzung.

[1] *Compt. rend.* (1887) **104**, 1702.

Analyse
des bei Uberschufs von Na_3AsO_3Se gefällten Salzes:

1) 0.3262 g Substanz, mit verdünnter HCl erwärmt, schieden 0.0497 g Se ab = 15.23 % Se.
2) Die gleiche Substanz lieferte 0.1438 g $BaSO_4$ = 25.90 % Ba.
3) „ „ „ „ 0.0729 g As_2S_3 = 13.61 % As.
4) 0.3794 g Substanz lieferte 0.0525 g Na_2SO_4 = 4.48 % Na.

	Berechnet für $BaNaAsO_3Se.9H_2O$:	Gefunden:
Se	15.07	15.23 %
Ba	26.14	25.90 %
As	14.31	13.61 %
Na	4.39	4.48 %
H_2O	30.92	— %
O	9.17	— %
	100.00 %	

Es ergiebt sich das Verhältnis:

$$As : Se : Ba : Na = 1.00 : 1.06 : 1.04 : 1.07.$$

Analyse
des bei Überschufs von $BaCl_2$ entstandenen Salzes:

1) 0.2466 g Substanz lieferten, mit verdünnter HCl erwärmt, 0.0390 g Se = 15.81 % Se.
2) Die gleiche Substanz ergab 0.1085 g $BaSO_4$ = 25.87 % Ba.
3) 0.3107 g Substanz lieferten 0.0706 g As_2S_3 = 13.85 % As.

	Berechnet für $BaNaAsO_3Se.9H_2O$:	Gefunden:
Se	15.07	15.81 %
Ba	26.14	25.87 %
As	14.31	13.85 %

B. Sekundäre und primäre Salze.

Von diesen sind das primäre Kaliumsalz durch die Untersuchungen von Bouquet und Cloez, Nilson und Mac Cay, das sekundäre Natriumsalz durch diejenigen von Preis (siehe oben) bekannt geworden.

Es wurde zunächst festgestellt, dafs sekundäres Natrium- (bezw. Kalium-)monosulfoxyarsenat sich nicht durch Anlagerung von Schwefel an die sekundären Arsenite auf die gewöhnliche Weise darstellen

läfst. Kocht man z. B. eine Lösung von sekundärem Natriumarsenit mit der berechneten Menge Schwefels, so löst sich dieser zwar grofsenteils auf, aber aus der beim Erstarren des Filtrates entstehenden, durch Sulfarsenit rotgefärbten Krystallmasse wird beim Umkrystallisieren im wesentlichen sekundäres Natriumarsenat, aber kein Sulfoxyarsenat erhalten. Angaben über Versuche, die sekundären, bezw. primären Salze aus tertiären zu bereiten, oder überhaupt die Sulfoxyarsenate ineinander überzuführen, finden sich in der Litteratur nicht. Es gelang, nachdem sich mehrere anorganische Säuren und Essigsäure als unbrauchbar erwiesen hatten, durch Salicylsäure, deren Alkalimetallsalze in Alkohol löslich sind, die tertiären Salze in die primären zu verwandeln. Fügt man nämlich zu einer verdünnten Lösung von tertiärem Monosulfoxyarsenat die für die Bildung des sekundären Salzes berechnete Menge Salzsäure, Kohlensäure (in Form von $NaHCO_3$), arseniger Säure, Essigsäure und verdunstet, so erhält man vorwiegend sekundäres Natriumarsenat unter Abscheidung von Schwefel, zuweilen tritt aber auch eine kompliziertere Zersetzung ein. Auch durch Einleiten von Kohlensäure gelangt man nicht zum Ziel.

Primäres Natriummonosulfoarsenat, NaH_2AsO_3S.

Reibt man tertiäres Natriummonosulfoxyarsenat (1 Mol.) fein gepulvert ohne Zusatz von Wasser mit Salicylsäure (2 Mol.) zusammen, so entsteht ein weifser, dünner Brei, der sofort mit 96%igem Alkohol übergossen und in ein verschliefsbares Glas gespült werden mufs. Die abgeschiedene Krystallmasse wird dann solange mit Alkohol behandelt, als dieser noch Salicylsäurereaktion zeigt. Das zurückbleibende primäre Natriumsalz, das durch Schlämmen mit Alkohol von eventuell beigemengtem unzersetztem, tertiärem Salz leicht getrennt werden kann, wird auf Thon getrocknet. Es stellt ein weifses körnig-krystallinisches Pulver dar, das sich unter dem Mikroskop als gleichmäfsig aus flachen, farblosen Prismen bestehend erweist. Es enthält kein Krystallwasser.

Analyse:

1) 0.2155 g Substanz lieferten 0.2737 g $BaSO_4$ = 17.44 % S.
2) 0.3759 g „ „ 0.3146 g As_2S_5 = 40.51 % As.
3) Die gleiche Substanz lieferte 0.1545 g Na_2SO_4 = 13.22 % Na.

Berechnet für die Formel NaH_2AsO_3S:		Gefunden:
S	17.77	17.44 %
As	41.66	40.51 %
Na	12.77	13.32 %

Das Salz rötet befeuchtetes Lackmuspapier. Von Wasser wird es unter Schwefelabscheidung sofort zersetzt. Auch in geschlossenem Gefäfse färbt es sich schon nach einigen Stunden citronengelb, indem es nach der Gleichung:

$$NaH_2AsO_3S = NaAsO_2 + S + H_2O$$

in Natriummetaarsenit, Schwefel und Wasser zerfällt und zwar in immer mehr steigendem Mafse, entsprechend der Zunahme der bei der Reaktion freiwerdenden Wassermenge. Durch Erhitzen wird diese Reaktion beschleunigt, bei 105° ist sie in kurzer Zeit vollendet.

0.1908 g Substanz wurden bei 105° gewichtskonstant und ergaben 0.0194 g Verlust.

Berechnet für obige Gleichung:	Gefunden:
10.10	10.16 %

Durch Auflösen der Verbindung in überschüssiger konzentrierter Natronlauge wird tertiäres Salz zurückerhalten. Auch das sekundäre Salz liefse sich so aus dem primären darstellen; da es aber schon von Preis beschrieben worden war, wurden keine diesbezüglichen Versuche ausgeführt.

Primäres Kaliummonosulfoxyarsenat, KH_2AsO_3S.

Das, wie erwähnt, von Bouquet und Cloez zuerst beobachtete und später von Nilson auf andere Art dargestellte Salz, läfst sich auf folgende Weise in guter Ausbeute rasch und völlig rein erhalten: Eine auf die bereits geschilderte Art bereitete, konzentrierte Lösung von tertiärem Kaliummonosulfoxyarsenat (Rohprodukt) wurde mit der auf primäres Salz berechneten Menge Salicylsäure versetzt und im Wassertrockenschranke zur Trockene gebracht. Die höchst feingepulverte und durch öfteres Schütteln mit 96 %igem Alkohol von Kaliumsalicylat vollständig befreite Salzmasse wird zur weiteren Reinigung in viel, schwach erwärmtem Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol das primäre Salz ausgefällt. Da durch das Auflösen in Wasser ein nicht unerheblicher Teil des Salzes unter

Abscheidung von Schwefel zerfällt, so wurde eine bessere Ausbeute und Vereinfachung des Verfahrens dadurch erzielt, dafs in der mäfsig konzentrierten und sehr schwach erwärmten Lösung des tertiären Salzes die berechnete Menge Salicylsäure unter möglichster Beschleunigung gelöst und durch sofortigen Zusatz von Alkohol das primäre Salz in Form kurzer Nadeln gefällt wurde. Diese zeigten nach Form und Verhalten die von Bouquet und Cloez, sowie von Mac Cay angegebenen Eigenschaften. Eine Schwefelbestimmung ergab 16.34 % (0.3250 g Salz lieferten 0.3869 g $BaSO_4$); berechnet 16.33 %. Dieses Salz diente zur Bereitung des sekundären und tertiären Kaliummonosulfoxyarsenates.

Sekundäres Kaliummonosulfoxyarsenat, $K_2HAsO_3S.2^1/_2H_2O$.

Durch Einwirkung von Säuren auf das tertiäre Salz kann das sekundäre nicht dargestellt werden; beim Auflösen von Salicylsäure in berechneter Menge in konz. Orthokaliumsalzlösung und bei der Behandlung des über Schwefelsäure erhaltenen Verdunstungsrückstandes mit kaltem Wasser hinterbleibt primäres Salz. Löst man dagegen dieses letztere in konzentrierter, kohlensäurefreier Kalilauge (die hierzu theoretisch nötige Menge ist um ca. $^1/_7$ zu erhöhen) und verdunstet die Lösung über Schwefelsäure und Ätzkali, so scheidet sich das sekundäre Sulfoxyarsenat in Form farbloser, prismatischer, sehr hygroskopischer Krystalle aus.

Analysen:

I. 1) 0.3157 g Substanz ergaben 0.2616 g $BaSO_4$ = 11.38 % S.
2) 0.7914 g „ „ 0.4412 g As_2S_5 = 26.97 % As.
3) Die gleiche Substanz lieferte 0.4953 g K_2SO_4 = 28.03 % K.
4) 0.2330 g Substanz ergaben bei 170° 0.0378 g Verlust = 16.22 % H_2O.

II. 1) 0.1389 g „ „ 0.1146 g $BaSO_4$ = 11.30 % S.
2) 0.4813 g „ „ 0.3003 g K_2SO_4 = 27.95 % K.

	Berechnet für $K_2HAsO_3S.2^1/_2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
S	11.47	11.38	11.30 %
As	26.88	26.97	— %
K	28.31	28.03	27.95 %
H_2O	16.13	16.22	— %
O	17.21	17.40 % (aus der Differenz).	
	100.00 %		

Die Bildung des Anhydrids der Monosulfoxyarsensäure $As_2O_3S_2$ durch Anlagerung von Schwefel an Arsentrioxyd scheint nicht stattzufinden. Erhitzt man nämlich arsenige Säure mit Schwefel in berechneter Menge längere Zeit im Metallbade bei einer Temperatur, bei welcher zwar der Schwefel schmilzt, aber das Arsentrioxyd noch nicht verdampft — bei stärkerem Erhitzen entstehen bekanntlich unter Entwickelung von schwefliger Säure Arsensulfide — so erhält man zwar eine krystallinische, spröde Masse, die aber unter dem Mikroskop nicht einheitlich erscheint: es lassen sich darin Oktaëder von arseniger Säure erkennen, aufserdem entzieht ihr Schwefelkohlenstoff viel Schwefel. Allerdings erhält man aus der unter starker Wärmeentwickelung erfolgenden Auflösung des Körpers in Natronlauge das tertiäre Monosulfoxyarsenat, aber wie diesbezügliche Versuche zeigten, bildet sich dieses auch beim Zusammenreiben eines Gemenges von arseniger Säure und Schwefel mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur.

II. Disulfoxyarsenate.

Von den Salzen der Disulfoxyarsensäure waren bisher das tertiäre Natriumsalz von Preis einerseits durch Einwirkung von arseniger Säure auf Natriumsufid resp. auf Natriumsulfhydrat, andererseits durch Kochen von Natriumsulfarsenat mit Natriumhydroxyd und das tertiäre Baryumsalz sowohl durch Fällung von Natriumdisulfoxyarsenatlösung mit Baryumchlorid als auch durch Kochen von Natriumsulfarsenat mit Baryumhydroxydlösung dargestellt worden. Zur Darstellung des Natriumdisulfoxyarsenates eignet sich am besten die von Preis angegebene Methode: Erhitzen von Natriumsulfarsenat mit Natriumhydroxyd. Man verwendet dabei zweckmäfsig einen Überschufs von Natronlauge und dampft ziemlich weit ein. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren kann das Salz dann leicht völlig rein, wenn auch in nicht ganz befriedigender Ausbeute erhalten werden.

Die Bildung des tertiären Natriumdisulfoxyarsenates wurde bei mehreren Reaktionen beobachtet:

1. Bei der Einwirkung von Natriumdisulfid auf Natriummetaarsenit nach

$$NaAsO_2 + Na_2S_2 = Na_3AsO_2S_2.$$

Man bringt beide in sehr konz. Lösung unter Abkühlung zusammen; dabei entsteht etwa ein Drittel der nach obiger Gleichung berechneten Menge Disulfoxyarsenat, aufserdem Sulfarsenat und Monosulfoxyarsenat. Die Menge des Sulfarsenates ist gröfser, wenn man in der Wärme arbeitet. Die gleichzeitige Bildung von Sulfarsenat beweist, dafs die Reaktion nicht als einfache Anlagerung anzusehen ist, vielmehr ist es wahrscheinlich, dafs zunächst ein Teil des Natriumarsenits durch das Alkalisulfid in Orthoarsenit und Orthosulfarsenit verwandelt wird, welche ihrerseits durch das gebildete Polysulfid weiter sulfuriert werden, nämlich das Sulfarsenit zu Sulfarsenat und das Orthoarsenit zunächst zu Monosulfoxyarsenat und diese teilweise weiterhin zu Disulfoxyarsenat.

$$3NaAsO_2 + 4Na_2S_2 = 2Na_3AsO_3 + Na_3AsS_3 + Na_2S_5.$$
$$Na_3AsS_3 + 2Na_3AsO_3 + Na_2S_5 = Na_3AsS_4 + 2Na_3AsO_3S + Na_2S_2.$$
$$Na_3AsO_3S + Na_2S_2 + H_2O = Na_3AsO_2S_2 + 2NaOH.$$

Analyse:

0.2408 g Substanz ergaben 0.2644 g $BaSO_4$ = 15.09 % S.

Berechnet für $Na_3AsO_2S_2.10H_2O$:		Gefunden:
S	15.26	15.09 %

2. Wie bereits oben erwähnt, bei dem Versuche, das tertiäre Monosulfoxyarsenat durch Einwirkung von Natriumdisulfid (1 Mol.) auf Natriumorthoarsenit (1 Mol.) darzustellen. Es entsteht unter sehr geringer Arsenabscheidung eine gelbe Lösung, aus der sich auf Zusatz von Alkohol in der Wärme in reichlicher Menge ein kurznadeliges Salz ausscheidet, welches sich nach mehrmaliger Umkrystallisation mit Hilfe von Alkohol als reines Disulfoxyarsenat erweist. In den Mutterlaugen findet sich Natriumsulfarsenat neben Natriummonosulfoxyarsenat und Natriumkarbonat.

0.1562 g Substanz lieferten 0.1680 g $BaSO_4$ = 14.76 % S.

Berechnet für $Na_3AsO_2S_2.10H_2O$:		Gefunden:
S	15.26	14.76 %

Auch hier wird anscheinend zunächst gebildetes Monosulfoxyarsenat durch Natriumdisulfid noch weiter geschwefelt. Thatsächlich läfst sich auch Natriummonosulfoxyarsenat durch Erhitzen mit Natriumdisulfidlösung in Disulfoxyarsenat überführen; dabei bilden sich allerdings beträchtliche Mengen von Sulfarsenat.

0.3076 g Substanz lieferten 0.3404 g $BaSO_4$ = 15.18 % S.

Berechnet für $Na_3AsO_2S_2.10H_2O$:	Gefunden:
S 15.26	15.18 %

3. Bei den unten zu erwähnenden Versuchen zur Darstellung des von Geuther entdeckten und eines, wie das von Preis beschriebene Natriumpentasulfotetraarsenat, 4 Moleküle Arsensäure enthaltenden Salzes, sowie eines Trisulfoxyarsenates.

Der Schwefel ist im Disulfoxyarsenat sehr fest gebunden. Beim Kochen mit Natronlauge färbt sich die Flüssigkeit wohl gelb, wird jedoch beim Erkalten wieder farblos und das Salz krystallisiert unverändert wieder aus. Wird die Disulfoxyarsenatlösung mit Natronlauge zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so bildet sich eine geringe Menge Arsenat und der Alkohol giebt Reaktion mit Nitroprussidnatrium. Beim Erhitzen mit Natronlauge im Rohr auf 150° erfolgt Zerfall in Arsenat und Sulfarsenat, ebenso beim Schmelzen im bedeckten Tiegel. Nebenbei bildet sich, da ein Teil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrennt und diese sich auf Kosten des fünfwertigen Arsens zu Schwefelsäure oxydiert, Natriumsulfat und elementares Arsen. Wie Arsenat und alle übrigen Sulfoxyarsenate geht auch das Disulfoxyarsenat beim Sättigen seiner wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoff in Sulfarsenat über.

Eine scharfe Reaktion auf Disulfoxyarsensäure konnte nicht gefunden werden; ihr Verhalten gegen verdünnte Salzsäure und gegen Baryumchlorid ist zwar ziemlich charakteristisch, aber die betreffenden Reaktionen können zur Erkennung von Disulfoxyarsenat in Gemischen mit Monosulfoxyarsenat und Sulfarsenat doch nur subjektiven Wert besitzen. Mäfsig verdünnte Lösungen von ganz reinem Disulfoxyarsenat färben sich, mit verdünnter Salzsäure versetzt, gelb und bleiben kurze Zeit klar. Beim allmählichen Erwärmen im Reagierrohr trübt sich die Flüssigkeit erst weifslich (ähnlich dem Monosulfoxyarsenat), dann tritt von oben nach unten fortschreitend, eine citronengelbe, sich rasch vermehrende Fällung ein. Bei stärkerem Erhitzen ballt sich der Niederschlag zusammen, aber die überstehende Flüssigkeit erscheint stets trübe und nicht wie beim Sulfarsenat klar. Baryumchlorid bringt in einer heifsen verdünnten Lösung des Salzes zunächst keine Trübung hervor; beim langsamen Erkalten scheidet sich dann ein fein krystallinischer, silberglänzender, flimmernder Niederschlag aus, der nach Preis das tertiäre Baryumsalz der Disulfoxyarsensäure darstellt. In der Lösung von Arsenat bringt Baryumchlorid einen amorphen, in der von

Monosulfoxyarsenat einen zunächst amorphen, aber rasch grobkrystallinisch werdenden und in der von Sulfarsenat gar keinen Niederschlag hervor. Lösungen von ganz reinem Disulfoxyarsenat geben mit Nitroprussidnatrium keine Violetttärbung; in all den Fällen, in welchen diese Reaktion eintrat, erwies sich das Salz mit Sulfarsenat verunreinigt, dessen Lösung von Nitroprussidnatrium tief dunkelviolett gefärbt wird.

Kaliumdisulfoxyarsenat.

Kaliumsulfarsenat (dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kaliumarsenatlösung) wurde mit einem Überschufs von Kalilauge gekocht und die Flüssigkeit stark eingedampft. Nach einiger Zeit bildeten sich im Vakuum über Schwefelsäure kleine gelbliche, sehr hygroskopische Krystalle, welche die Reaktionen des Disalzes gaben, aber noch unrein waren. Es wurde versucht, einen Teil davon durch Umkrystallisieren zu reinigen, aber bei der Lösung des Salzes in wenig Wasser trat plötzlich eine starke Erwärmung ein und beim Verdunsten wurden lediglich Kaliumarsenat und Kaliumsulfarsenat erhalten; das Salz hatte sich also unter Wärmeabgabe in die stabileren Endglieder umgelagert. Dafs es aber ursprünglich vorhanden war, wurde durch Überführung eines anderen Teiles in die Baryumverbindung bewiesen. Das aus verdünnter Lösung gefällte krystallinische Baryumsalz zeigte einen Schwefelgehalt von 11.43 % und einen Baryumgehalt von 46.12 %, wonach sich Baryum zu Schwefel wie 3.00 : 4.02 verhält. Preis erteilt dem Salz die Formel $Ba_3(AsO_2S_2)_2 . 6H_2O$; obige Zahlenwerte führen zu einem etwas höheren Wassergehalt.

Es werden somit in den Sulfarsenaten der Alkalimetalle durch Einwirkung überschüssigen Natrium- (Kalium-) Hydroxydes zwei Schwefelatome durch zwei Sauerstoffatome ersetzt, beim Kaliumsalz jedoch schwieriger als beim Natriumsalz.

Schliefslich seien noch einige, allerdings erfolglose Versuche zur Darstellung des von Geuther durch Erhitzen von Arsendisulfid mit Natronlauge erhaltenen Salzes $Na_6As_2O_5S_3 . 24H_2O$ und eines aus 4 Molekülen Arsensäure bestehenden Arsenates (ähnlich dem von Preis beobachteten Natriumpentasulfotetraarsenat), sowie eines Salzes der noch unbekannten Trisulfoxyarsensäure erwähnt. Die Bildung des Geuther'schen Salzes wurde durch Anlagerung von Natriumtrisulfid an Natriumpyroarsenit nach

$$Na_4As_2O_5 + Na_2S_3 = Na_6As_2O_5S_3$$

versucht. Die Komponenten werden in konzentrierter Lösung unter Eiskühlung zusammengebracht, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Seine Lösung lieferte beim Verdunsten Mono- und Disulfoxyarsenat und wenig Sulfarsenat. Dieselben Produkte bildeten sich, als durch Anlagerung von Natriumsulfid an Metatetraarsenit das Salz $Na_{12}As_4O_7S_9$ nach:

$$Na_2As_4O_7 + Na_{10}S_9 = Na_{12}As_4O_7S_9$$

darzustellen versucht wurde.

Löst man behufs Darstellung des tertiären Natriumtrisulfoxyarsenates das durch Zusammenschmelzen von Arsentrioxyd (2 Mol.) mit Arsentrisulfid (1 Mol.) zu erhaltende Arsenoxysulfid As_2O_2S in Natriumpolysulfid Na_6S_5 ($As_2O_2S + Na_6S_5 = 2Na_3AsOS_3$), so bilden sich Disulfoxyarsenat und Sulfarsenat. Gefunden in ersterem: 15.38 % S, berechnet 15.26 % S.

Kocht man zur Gewinnung desselben Salzes Natriumsulfarsenat (1 Mol.) mit einer Lösung von Natriumhydroxyd (1 Mol.), so wird eine dem letzteren entsprechende Menge in Disulfoxyarsenat verwandelt, der Rest bleibt unverändert. Man kann also durch Einwirkung von Natriumhydroxyd die Schwefelatome nicht der Reihe nach durch Sauerstoff ersetzen. Dagegen wurde vermutet, dafs in einem Sulfarsenat, in welchem 1 Atom Schwefel durch Selen vertreten ist, dieses letztere beweglicher sein und sich vielleicht allein bei der Behandlung mit Natronlauge gegen Sauerstoff austauschen würde. Dieses Monoselentrisulfarsenat schien leicht durch Addition von Selen an Orthosulfoarsenit erhalten werden zu können. Aber

alle unter den verschiedensten Verhältnissen ausgeführten Versuche waren erfolglos, meistens enthielt das entstandene goldgelbe, rasch grün und braun werdende Salz zu wenig Selen, zuweilen aber auch zu viel, so dafs man annehmen mufs, dafs das zunächst entstandene Monoselentrisulfosalz sich rasch in Sulfarsenat und Selenarsenat umlagert. Man hat es daher mit Mischungen dieser zweifellos isomorphen Salze[1] zu thun. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden nicht angestellt.

[1] Das Natriumselenarsenat wurde von Szarvasy in roten Krystallen erhalten.